

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC825 U.S. PTO

09/117149

11/21/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年11月26日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第375977号

出願人
Applicant(s):

電気化学計器株式会社

2000年10月13日

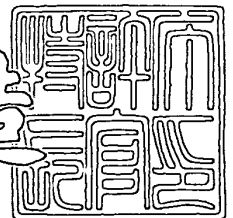
特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及

川

耕

造



出証番号 出証特2000-3084637

【書類名】 特許願

【整理番号】 P199909

【提出日】 平成11年11月26日

【あて先】 特許庁 長官殿

【国際特許分類】 C02F 1/32

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都武蔵野市吉祥寺北町4丁目13番14号 電気化学計器株式会社内

 【氏名】 斉藤 誠

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都武蔵野市吉祥寺北町4丁目13番14号 電気化学計器株式会社内

 【氏名】 水野 雅夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都武蔵野市吉祥寺北町4丁目13番14号 電気化学計器株式会社内

 【氏名】 鎌田 世津子

【特許出願人】

 【識別番号】 000217642

 【氏名又は名称】 電気化学計器株式会社

 【代表者】 山下 直

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線酸化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 試料液が通過する酸化容器と、酸化容器内の試料液に紫外線を照射する紫外光源とを備え、前記酸化容器は外筒と少なくとも一部が紫外線を実質的に透過する材質からなる内筒とを有し、この外筒と内筒との間を試料液が通過する二重管構造であって、前記外筒の内側に光触媒が被覆されていると共に、前記紫外光源は前記内筒の内側に収容されていることを特徴とする紫外線酸化装置。

【請求項 2】 試料液が通過する酸化容器と、酸化容器内の試料液に紫外線を照射する紫外光源とを備え、前記酸化容器は外筒と少なくとも一部が紫外線を実質的に透過する材質からなる内筒とを有し、この外筒と内筒との間を試料液が通過する二重管構造であって、前記外筒の内側に光触媒が被覆されていると共に、前記内筒は前記紫外光源の外管で形成されていることを特徴とする紫外線酸化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として超純水等の全有機炭素含量（TOC）を測定するための有機炭素含量測定装置に使用される紫外線酸化装置に関し、さらに詳しくは、超純水等の試料液に紫外線を照射して試料液中の有機炭素を有機酸や二酸化炭素に変化させる酸化装置であって、反応を促進するために光触媒を用いている紫外線酸化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

現代の高度な工業的製造プロセス等においては、高度に精製された「超純水」がしばしば大量に用いられている。例えば半導体の洗浄、医療用薬品や注射液などの製造、化学分析等においては、不純物、例えば微粒子、各種イオン、細菌等の微生物、有機化合物等の溶解物質を実質的に含んでいない純水が必要不可欠で

ある。かかる純水を製造するシステムは通常、逆浸透法、蒸留法、イオン交換法、吸着法、真空脱気法、紫外線酸化法、限外濾過法を含む種々の濾過手段を組み合わせ用いている。特に、例えば半導体製造分野では、LSIの集積度の増大につれ回路の間隔が狭くなっているため、回路短絡を防止するために半導体洗浄水を一層高純度にする必要があり、イオンのみならず、微粒子、細菌や有機物質も可能な限り除去しなければならない。

【0003】

純水の清浄度を表す方式の一つとして、水中の有機物中の炭素量で汚染度を表す全有機炭素（TOC）値がある。純水のTOC値を測定する手段として、紫外線（UV）酸化方式のTOC計が広く利用されている。かかるTOC計では、試料液を紫外線照射部へ導入し、ここで試料液に紫外線を照射して試料液中の有機炭素を有機酸や二酸化炭素に変化させる。そして、これにより得られる試料液の導電率変化に基づいて試料液のTOC値を求めている。

【0004】

かかる紫外線酸化方式のTOC計には、種々の酸化装置が利用されているが、例えば、特開平11-138156号公報に記載の紫外線酸化装置が知られている。これは、筒状紫外線照射ランプの外側にスパイラル状に巻き付けた管や、紫外線照射ランプに近接して配置された中空容器を酸化容器とするものであるが、酸化容器内に酸化チタンを被覆した中空ガラスビーズを収容することにより、試料液と光触媒である酸化チタンとの接触面積の増加を図っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の酸化装置では、次のような問題点があった。まず、酸化チタンを被覆したガラスビーズ表面の内、紫外線照射ランプに面した部分には紫外線が照射され、その界面で酸化反応が促進される。しかし、紫外線は、酸化チタン被覆面を通過しにくいので、ビーズの紫外線照射ランプに向かい合っている面の反対側には、紫外線が到達しない。そのため、反対側の面に接している試料液部分では酸化反応が進行し難い。

【0006】

また、紫外線照射ランプに対して、他のガラスビーズの背面にあるガラスビーズの面にも紫外線が到達しにくい。もし、背面にあるビーズにも紫外線を到達させようとする、ガラスビーズの充填率を低くしなければならない。しかし、その場合ガラスビーズの間隙を通り抜けた紫外線が、酸化容器の外側まで通過して漏洩してしまう。すなわち、紫外線の一部が試料液の酸化反応に消費されず無駄になってしまうばかりでなく、漏洩した紫外線が、周辺の機器や装置の使用者に悪影響を及ぼしかねない。

【0007】

さらに、ガラスビーズという充填物を試料液と共に流出させないように、酸化容器の端部にフィルタ等を設けなければならないが、係るフィルタやビーズに試料液中の有機炭素が付着して、測定値に誤差を与える虞がある。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、より簡単な構造で、効率的かつ安全に試料液中の有機物を酸化できる紫外線酸化装置を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するため、酸化容器を外筒と内筒との間を試料液が通過する二重管構造とし、外筒の内側に光触媒を被覆し、内筒側に紫外光源を配置する構成に想到した。この場合、紫外光源は内筒の内側に収容してもよいし、紫外光源の外管が酸化容器の内筒を兼ねるようにしてもよい。

【0010】

すなわち、本発明は、試料液が通過する酸化容器と、酸化容器内の試料液に紫外線を照射する紫外光源とを備え、前記酸化容器は外筒と少なくとも一部が紫外線を実質的に透過する材質からなる内筒とを有し、この外筒と内筒との間を試料液が通過する二重管構造であって、前記外筒の内側に光触媒が被覆されていると共に、前記紫外光源は前記内筒の内側に収容されていることを特徴とする紫外線酸化装置を提供する。

【0011】

また、本発明は、試料液が通過する酸化容器と、酸化容器内の試料液に紫外線を照射する紫外光源とを備え、前記酸化容器は外筒と少なくとも一部が紫外線を実質的に透過する材質からなる内筒とを有し、この外筒と内筒との間を試料液が通過する二重管構造であって、前記外筒の内側に光触媒が被覆されていると共に、前記内筒は前記紫外光源の外管で形成されていることを特徴とする紫外線酸化装置を提供する。

【0012】

本発明において光触媒としては、酸化チタン (TiO_2) が最も好適に使用できるが、その他としては、 SrTiO_3 、 CDS 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 MO_3 等を挙げることができる。この光触媒を用いた酸化反応は、光触媒に試料液が接する界面で進行するので、外筒と内筒との間はできるだけ狭く形成することが望ましい。外筒の材質に特に限定はないが、内筒は少なくともその一部が紫外線を実質的に透過する材質からなることが必要で、透明ガラス、望ましくは石英硝子等が使用できる。紫外光源としては水銀ランプが好適に使用できるが、これに特に限定はされず、キセノンフラッシュランプや、無声放電による紫外線ランプ等も使用可能である。

【0013】

なお、本発明に係る紫外線酸化装置を使用して有機炭素濃度測定装置とするためには、導電率検知電極が必要であるが、この導電率検知電極は、本発明の酸化容器の内部に備えても外部に備えてもよく、その具体的形状にも特に限定はない。また、試料液は酸化容器の中で静止させた状態で酸化してもよいし、流通させた状態で酸化してもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、図に沿って本発明の実施形態を説明する。図1は本発明に係る紫外線酸化装置の1実施形態である。図1の酸化容器10は、外筒11及び内筒12とを有し、それぞれの両端部を連結するリング状の下底13及び上底14と共に二重管構造の空間を形成している。そして、この空間に試料液を流入流出させるための入口管15及び出口管16とを備えている。この外筒11の内側壁面には酸化チ

タンがコーティングされている。また、内筒 12 は石英硝子で形成されており、酸化チタンのコーティングはなされていない。図 1 において、紫外光源 20 は酸化容器 10 の内筒 12 の内側に挿通されており、この紫外光源 20 からの紫外線が及ぶ照射領域 23 を通過する試料液が紫外線で酸化されるようになっている。

【0015】

図 2 は本発明に係る紫外線酸化装置の他の実施形態である。図 2 の酸化容器 10 は、外筒 11 及び両端部のリング状下底 13 及び上底 14 を有している。また、紫外光源 20 は酸化容器 10 の下底 13 及び上底 14 との間にパッキン 17 を用いて水密に外筒 11 の内側に挿通されており、この紫外光源 20 の外管が酸化容器 10 の内筒を兼ねるようになっている。そして、外筒 11、下底 13 及び上底 14 と共に二重管構造の空間を形成しており、この空間に試料液が入口管 15 から流入し出口管 16 から流出するようになっている。外筒 11 の内側壁面には酸化チタンがコーティングされている。この場合も、紫外光源 20 からの紫外線が及ぶ照射領域 23 を通過する試料液が紫外線で酸化されるようになっている。

【0016】

図 1 及び図 2 に示す酸化容器 10 では、酸化チタンがコーティングされている外筒まで、紫外線が実質的に遮られることなく到達して、そこに接触している試料液の酸化反応を効率よく進行させることができる。また、外筒に酸化チタンがコーティングされていると、紫外線は外筒から外部に漏洩しにくいことが確認された。すなわち、紫外線のエネルギーは、外部に漏れることなくほぼ全量酸化反応のために消費される。また、外部に紫外線が漏れて、周辺の機器を損傷したり、作業者に悪影響を与えることもない。さらに、紫外光源 20 を酸化容器 10 の内側に挿通しており、その外側を試料液からなる液体の層が取り囲むことになるので、紫外光源の温度変化を小さく抑えて、紫外光源の安定性を高めることができる。

【0017】

【実施例】

図 3 に本発明に係る紫外線酸化装置を用いた有機炭素含量測定装置の一実施例を示す。図 3 に示す有機炭素含量測定装置は、酸化容器 10 と紫外光源 20 から

なる紫外線酸化装置と、紫外光源 20 を一定時間点灯させた後に消灯する点灯制御手段 21 と、紫外光源 20 の光量を測定する光量計としてのフォトダイオード 22 と、酸化容器 10 の出口下流側に設けられた温度センサ内蔵の導電率検知電極 30 と、この導電率検知電極 30 からのデータとフォトダイオード 22 のデータが入力される演算装置 40 とを備えている。

【0018】

紫外線酸化装置としては、図 1 に示す実施形態のものを用い、酸化容器 10 は外筒の内径 18 mm、内筒の外径 16 mm、すなわち、外筒と内筒の間隔を 1 mm のものとした。また、全長を 225 mm、全内容積を 12 mL とした。この内、照射領域 23 は長さ方向のほぼ中間位置にあり、その長さは 160 mm、容積は 8.5 mL ($V = 8.5 \text{ mL}$) である。紫外光源 20 は、定格 5 W の低圧水銀ランプを用い、これを 90 秒間 ($T = 1.5 \text{ min}$) 点灯し、次いで 115 秒間消灯することを繰り返した。

【0019】

導電率検知電極 30 としては内容積約 1 mL、セル定数約 0.1 のフローセル型のものを使用した。酸化容器 10 と、導電率検知電極 30 との間は、内径 4 mm のテフロンチューブ約 25 mm で連絡した。

【0020】

また、図 3 に示す有機炭素含量測定装置は、圧力調整弁 51、オリフィス 52、常閉弁 53 からなる流量制御手段を備えている。圧力調整弁 51 は、一定の圧力以上の試料液を排水側に逃し、その上流側で分岐する酸化容器 10 の入口配管には一定範囲の圧力で試料液が供給されるように調整するものである。オリフィス 52 は、導電率検知電極 30 の下流の排水側流路に設けられており、これによる背圧と、圧力調整弁 51 による供給圧調整とにより、試料液の流量 F と、酸化容器 10 内の紫外線照射領域の内容積 V と、紫外線の照射時間 T とを、 $F \leq V/T = 8.5 \text{ mL} / 1.5 \text{ min} = 5.7 \text{ mL} / \text{min}$ の関係に調整するようになっている。このように流量を調整することにより、時間 T の全期間にわたって紫外線が照射された後に導電率検知電極 30 に導入される試料液部分が存在できるようになる。

【0021】

また、常閉弁53は、オリフィス51が介装された流路と平行して、導電率検知電極30からの試料液を排水可能な流路に介装されており、演算装置40からの指示で開閉するようになっている。そして、常閉弁53が開かれた場合には、 V/T よりも相当程度大きい流量 F 、例えば約 70 mL/min が得られるようになっている。

【0022】

図3に示す有機炭素含量測定装置の動作について図4を用いて説明する。まず、常閉弁53をオフにして閉じ、酸化容器10に $F \leq V/T$ である流量で試料液を流す。紫外光源20は常閉弁53のオフと同時に点灯を開始し、時間 T 経過後に消灯する。この間、導電率検知電極30で検知される導電率は、通過する試料液部分の酸化状態に応じて次第に上昇し、やがて紫外光源20の点灯時間と試料液の有機炭素含量に応じた最大導電率で一定となる。

【0023】

次に、常閉弁53をオンにして開くと、酸化容器10から流出した試料液の大部分は常閉弁53を通過するので、酸化容器10に流れる試料液の流量が急増す。この常閉弁をオンにするタイミングは、導電率の上昇が一定値以下になったときとする。図に示すように、常閉弁53をオンとすると、導電率は速やかに下降してベースの導電率に復帰する。そして、導電率がベース導電率に復帰してから再度常閉弁をオフにして上記動作を繰り返す。

【0024】

このようにして得られるベース導電率と最大導電率のデータは、演算装置40に入力される。そして、温度センサのデータに基づき温度補償された上で、有機炭素含量が演算される。また、光量計22の値が所定値より小さくなった場合には、紫外光源20が劣化したものと判断して演算装置40から警報が出力される。

【0025】

本実施例によれば、試料液の酸化を完全に終了させなくても、紫外光源の点灯時間で酸化条件を決定できるので、数分に一回という非常に短い間隔で有機炭素

含量の測定ができ、しかも、測定値を得るために精密な流量制御を必要としない。

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば、光触媒がコーティングされている外筒まで、紫外線が実質的に遮られることなく到達して、そこに接触している試料液の酸化反応を効率よく進行させることができる。また、紫外線は外筒から外部に漏洩しにくく、紫外線のエネルギーは、外部に漏れることなくほぼ全量酸化反応のために消費される。また、外部に紫外線が漏れて、周辺の機器を損傷したり、作業者に悪影響を与えることもない。さらに、紫外光源の外側を試料液からなる液体の層が取り囲むことになるので、紫外光源の温度変化を小さく抑えて、紫外光源の安定性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態に係る紫外線酸化装置であり、(a)は縦断面図、(b)は平面図である。

【図2】

本発明の他の実施形態に係る紫外線酸化装置であり、(a)は縦断面図、(b)は平面図である。

【図3】

本発明に係る紫外線酸化装置を用いた有機炭素測定装置である。

【図4】

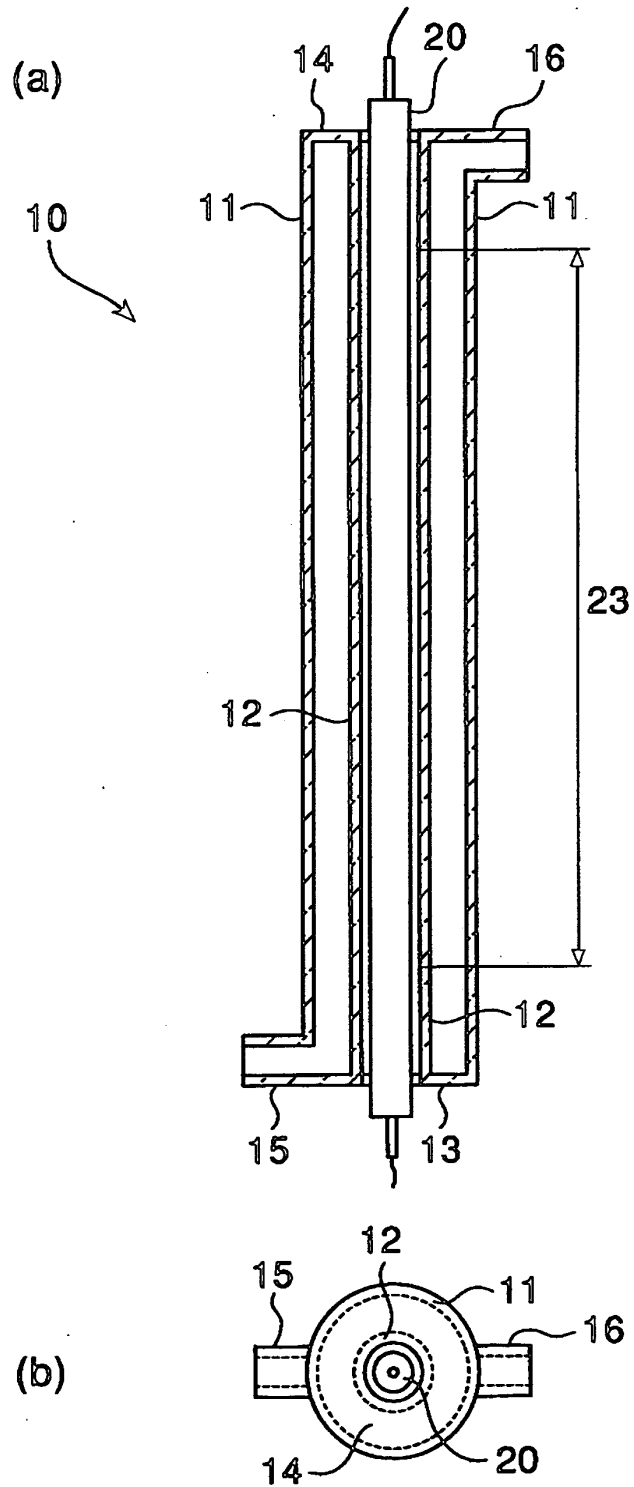
図3の有機炭素測定装置の動作説明図である。

【符号の説明】

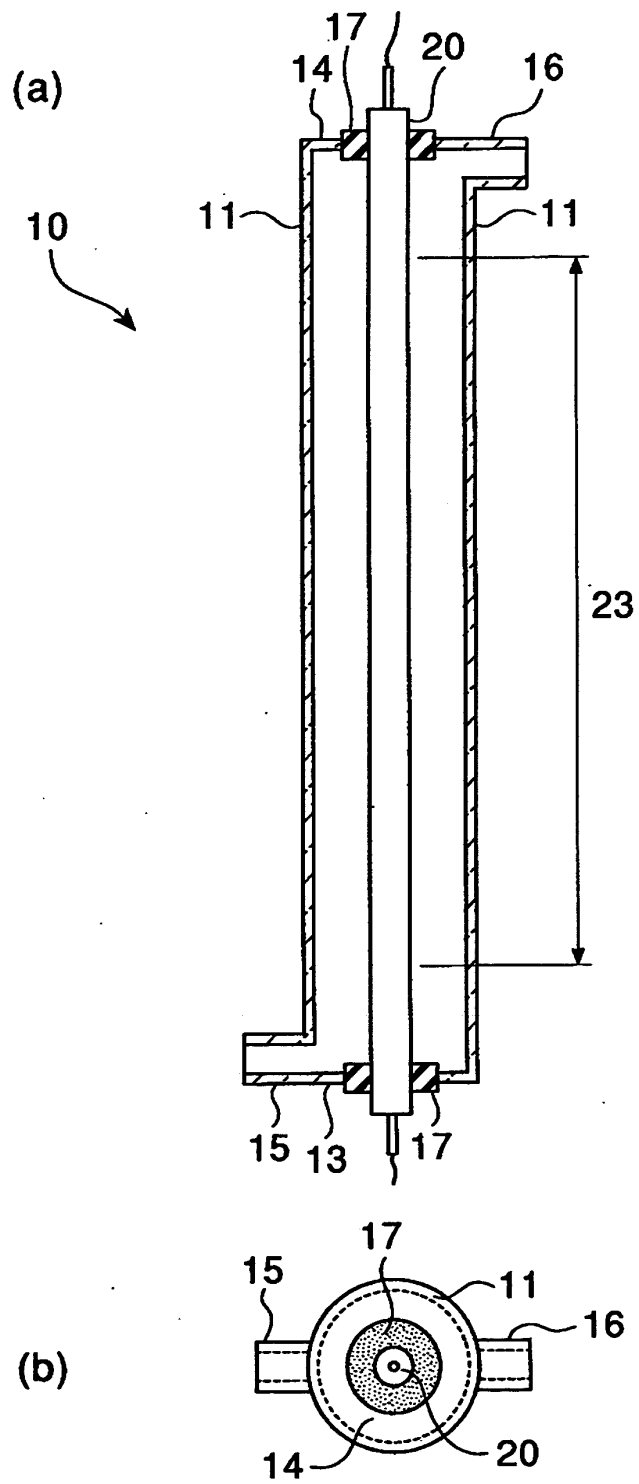
10	酸化容器
11	外筒
12	内筒
20	紫外光源
30	導電率検知電極

【書類名】 図面

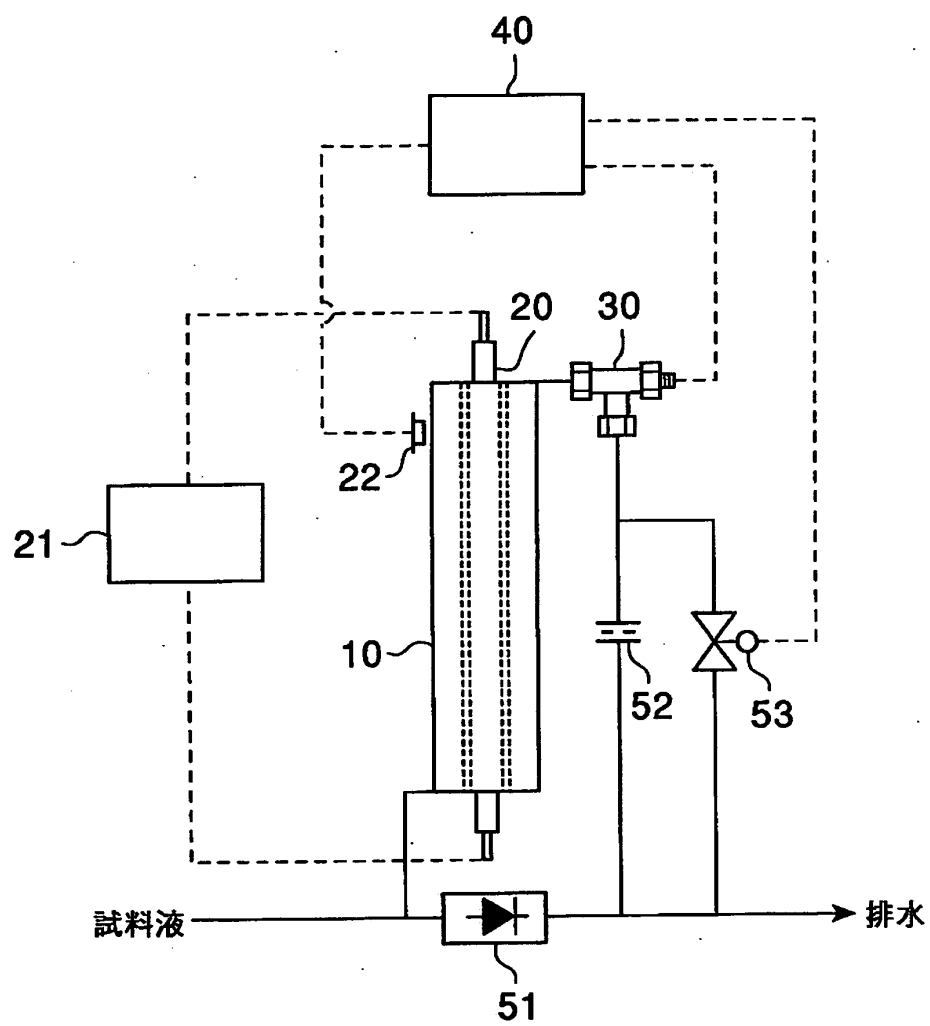
【図 1】



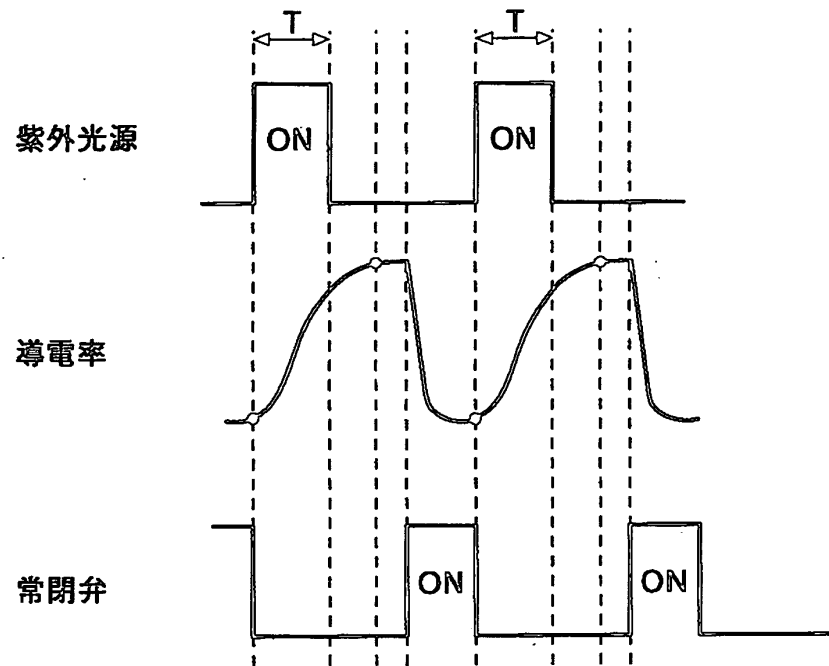
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な構造で、効率的かつ安全に試料液中の有機物を酸化できる紫外線酸化装置を提供する。

【解決手段】 試料液が通過する酸化容器 1 0 と、酸化容器 1 0 内の試料液に紫外線を照射する紫外光源 2 0 とを備え、前記酸化容器 1 0 は外筒 1 1 と少なくとも一部が紫外線を実質的に透過する材質からなる内筒 1 2 とを有し、この外筒 1 1 と内筒 1 2 との間を試料液が通過する二重管構造であって、前記外筒 1 1 の内側に光触媒が被覆されていると共に、前記紫外光源 2 0 は前記内筒 1 2 の内側に収容されている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第375977号
受付番号	29922400015
書類名	特許願
担当官	木村 勝美 8848
作成日	平成12年 4月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000217642
【住所又は居所】	東京都武蔵野市吉祥寺北町4丁目13番14号
【氏名又は名称】	電気化学計器株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000217642]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都武蔵野市吉祥寺北町4丁目13番14号
氏 名 電気化学計器株式会社